

第 36 卷 第 2 期 2016年 4 月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.2 Apr. 2016

SiC表面化学镀镍对SiC_p/Al复合材料界面及耐蚀性影响

刘 阳 华小珍 黄晋华 崔 霞 周贤良 俞应炜

南昌航空大学材料科学与工程学院 南昌 330063

摘要: 对SiC_p表面化学镀镍后制备的铝基复合材料 (SiC_p-Ni/Al) 界面及耐蚀性差异进行研究。采用XRD，SEM及EDS观察SiC_p-Ni/Al与未镀镍SiC_p制备的Al基复合材料 (SiC_p/Al) 界面，通过极化曲线及电化学噪声测试其耐蚀性。结果表明，镀镍层改善了SiC_p与Al基体间的润湿性，提高了界面结合强度，减少了有害界面反应物$A1_4C_3$的生成。SiC_p/Al在3.5%(质量分数)NaCl溶液中浸泡2000 s前表现为局部腐蚀行为，之后转变为均匀腐蚀。而SiC_p-Ni/Al在整个浸泡过程表现为局部腐蚀，且其自腐蚀电位较高，噪声电阻较大，耐蚀性更好。

关键词: 化学镀镍 SiC_p/Al复合材料 界面 耐蚀性

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)02-0130-07

Influence of Electroless Nickel Plating of SiC Particles on Interface Character and Corrosion Resistance of SiC_p/Al Composites

LIU Yang, HUA Xiaozhen, HUANG Jinhua, CUI Xia, ZHOU Xianliang, YU Yingwei

School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

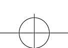
Abstract: The interface character and corrosion resistance of SiC_p/Al composites prepared with electroless nickel plated SiC particles were studied by means of XRD, SEM and EDS as well as polarization curve and electrochemical noise test. The results show that the nickel plating improves the wettability between SiC particles and aluminum matrix, increases the interface bonding strength and reduces the formation of Al_4C_3, the later is a detrimental product resulted by the interfacial reaction of SiC and the matrix. SiC_p/Al composites made of non-modified SiC particles suffered from local corrosion during immersion in 3.5%NaCl solution for the first 2000 s, and then turn to uniform corrosion. However, SiC_p/Al composites made of Ni-plated SiC particles suffered from local corrosion during the whole immersion test. In addition, the Ni-plated SiC_p/Al composites exhibited much positive free corrosion potential and higher noise resistance, therefore, implying a better corrosion resistance.

Key words: electroless nickel plating, SiC_p/Al, interface, corrosion resistance

1 前言

SiC颗粒 (SiC_p) 因其高强度、高模量、耐磨、耐高温及价格低廉等优点被广泛运用于颗粒增强金属基复合材料。SiC_p增强Al基复合材料 (SiC_p/Al) 被广泛应用于航空航天、军事、汽车及电子技术等领域[1-4]。随着金属基复合材料应用领域的扩展，海上发射和

定稿日期: 2015-04-18
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51262023) 资助
作者简介: 刘阳，男，1990年生，硕士生
通讯作者: 华小珍，E-mail: iuyangnchu@163.com，研究方向为材料组织和性能的预测与控制
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.078



海面降落，舰载机用等电子封装器件要求其具有更高的抵抗环境和气氛腐蚀的能力[5]。但是制备SiC_p/Al复合材料过程中容易在界面处生成脆性相Al_4C_3，这种界面结构在海洋气氛中给复合材料结构和耐蚀性带来不利影响[6,7]。界面结构和性能决定复合材料的性能，而界面反应很大程度上决定界面结构和性能。增强体表面改性是控制界面反应的一种有效途径，颗粒表面镀层的引入改变了界面的原始结合状态，改善了增强体与基体之间的润湿性，提高了界面结合强度，并且对增强体与基体之间的有害化学反应也起到一定作用[8]。化学镀技术操作简单，成本低廉，是一种有效的表面改性方法[9,10]。

国内外学者多通过向基体中添加Ni研究相关复合材料界面及耐蚀性差异，研究[11,12]发现，向Al基体中添加适量Ni后基体及其制备的Al基复合材料的耐蚀性都得到一定提高，而对增强体颗粒表面镀镍后制备的复合材料界面及耐蚀性差异研究很少。

本文用化学镀镍的方法对SiC_p表面进行镀镍改性，通过镀镍层改善SiC_p增强铝基复合材料的界面结构。采用X射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)及能谱仪 (EDS) 观察镀镍SiC_p制备的铝基复合材料 (SiC_p-Ni/Al) 与未镀镍SiC_p制备的铝基复合材料 (SiC_p/Al) 界面结构差异，通过极化曲线及电化学噪声测试SiC_p-Ni/Al与SiC_p/Al耐蚀性差异。

2 实验方法

实验所用SiC_p为100 μm的α-SiC粉体，基体为纯Al。采用化学镀技术对SiC_p表面进行镀镍，化学镀镍溶液配方[13]为：7.5~17.5 g/L $NiSO_4\cdot 7H_2O$，10 g/L $Na_3C_6H_5O_7\cdot 2H_2O$，25 g/L NaH_2PO_2 和 15 g/L CH_3COONa。镀液温度为80 ℃，pH值为4.8，化学镀镍流程：去胶→水洗→粗化→水洗→敏化→水洗→活化→水洗→镀镍→水洗→干燥。

在Ar气气氛下采用无压浸渗法制备SiC_p/Al复合材料，制备工艺为室温下以5 ℃/min升温至850 ℃，保温30 min后以4 ℃/min升温至950 ℃，保温3 h后炉冷。SiC体积分数约为60%。SiC_p/Al复合材料采用线切割机切成10 mm×10 mm×3 mm小块，丙酮除油后依次经过400#，600#，1000#和2000#砂纸打磨，然后使用金刚石抛光膏进行抛光。采用ADVANCE-D8型XRD检测SiC_p/Al复合材料的相组成，通过QUANTA200 SEM及自带EDS对复合材料界面进行形貌观察及成分分析。

采用PARSTAT2273型电化学工作站对SiC_p-Ni/Al和SiC_p/Al两种复合材料进行动电位极化曲线和电化学噪声测试。测试系统采用三电极体系，Pt电极为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，复合材料为工作电极。测试溶液为pH值为6.8~7.2 (25 ℃) 的3.5%(质量分数) NaCl溶液。电极实验表面尺寸为10 mm×10 mm，电极用酚醛树脂镶嵌，焊接导线，非工作面用环氧树脂密封。实验前电极工作面依次用600#，1000#和2000#砂纸打磨平整。用酒精擦拭，经去离子水清洗并吹干。把处理好试样的实验面全部浸入NaCl溶液液面下约1 cm。待测试系统稳定后，对试样进行动电位扫描测试，扫描速率为30 mV/min。电化学噪声测量同在PARSTAT2273型化学工作站的ZRA模块上进行。两个相同的试样作为工作电极，饱和甘汞电极作为参比电极。噪声为及时测量，采样时间间隔为0.25 s，记录10组，每组1024 s，每组噪声数据包含4096个数据点。以上实验均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 SiC_p表面化学镀镍对SiC_p/Al复合材料界面的影响

图1a和b分别为SiC_p-Ni/Al和SiC_p/Al复合材料的SEM像。图1a显示在镀镍SiC_p与Al基体间存在明显的白亮层，复合材料界面结合良好，界面处平整，无孔洞、裂纹等缺陷。而图1b显示的SiC_p/Al复合材料界面处未见该白亮层，且存在一些微小孔洞和裂缝，这一现象说明SiC_p表面镀镍对改善界面的

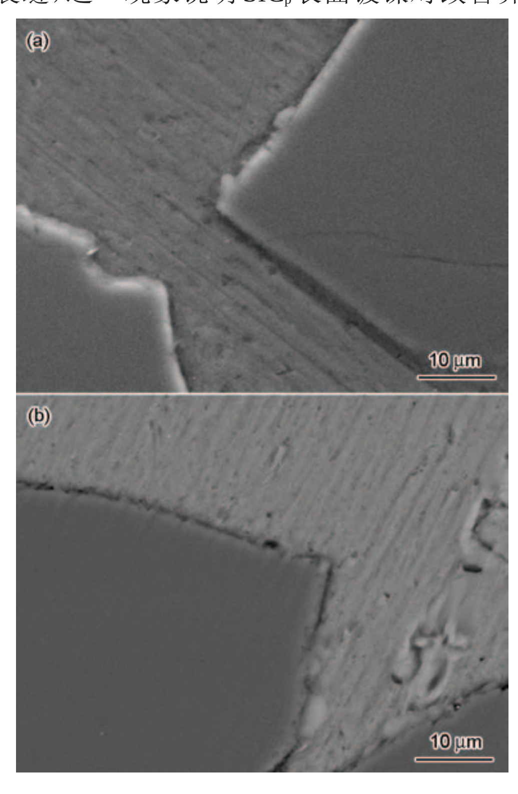


图1 SiC_p-Ni/Al和SiC_p/Al复合材料的SEM像

Fig.1 SEM images of SiC_p/Al composites with Ni plated (a) and un-plated (b) SiC particles

润湿性，提高界面结合强度有一定作用。

为了确定白亮层成分，进行EDS线扫描分析，见图2。由EDS分析可知，在白亮层处Ni和Al含量明显升高，Si，C和O含量则显著降低，且Ni只存在于白亮层处，说明该白亮层为镍铝化合物。为进一步确定该镍铝化合物结构，对SiC_p-Ni/Al和SiC_p/Al复合材料进行XRD测试，结果如图3所示。SiC_p-Ni/Al含有Ni_3Al相，Al_4C_3在整个材料中含量较少，XRD谱中没有出现Al_4C_3的特征峰，而SiC_p/Al复合材料则出现明显的Al_4C_3特征峰，说明SiC镀镍层在复合材料制备过程中起到了很好的包覆作用，有效阻隔了铝液与SiC的接触，抑制了下式反应的发生：

$$3SiC + 4Al \rightarrow 3Si + Al_4C_3 \qquad (1)$$

SiC_p-Ni/Al制备过程中，随温度升高，Al块熔化，与SiC表面镀镍层接触发生如下反应[14]：

$$Al(L) + Ni \rightarrow NiAl + 129.2\ kJ/mol \qquad (2)$$

生成的NiAl进一步与Ni发生反应，生成Ni_3Al：

$$NiAl + 2Ni \rightarrow Ni_3Al \qquad (3)$$

3.2 SiC_p表面化学镀镍对SiC_p/Al复合材料耐蚀性的影响

图4为SiC_p/Al复合材料在3.5%NaCl溶液中测得的动电位极化曲线，其参数如表1所示。从表1可知，阳极极化斜率大于阴极极化斜率，此时其反应主要受阳极反应控制：

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad (4)$$

而由图4可知，阴极过程为氢去极化过程，因此在中性Cl^-环境中另外一个反应式为：

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (5)$$

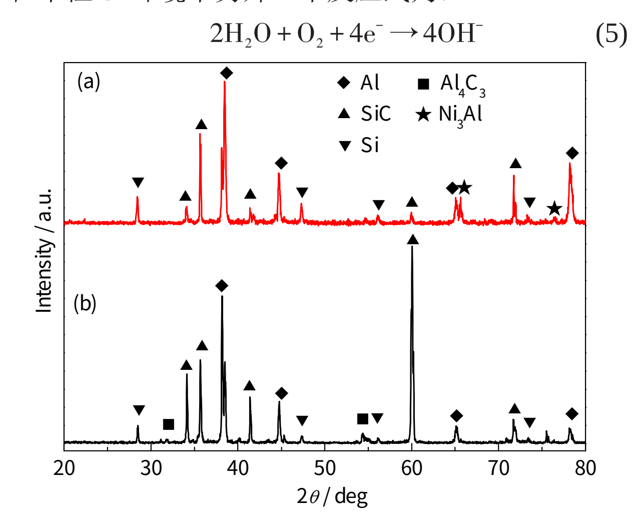


图3 SiC_p-Ni/Al和SiC_p/Al复合材料的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of SiC_p/Al composites with Ni plated (a) and un-plated (b) SiC particles

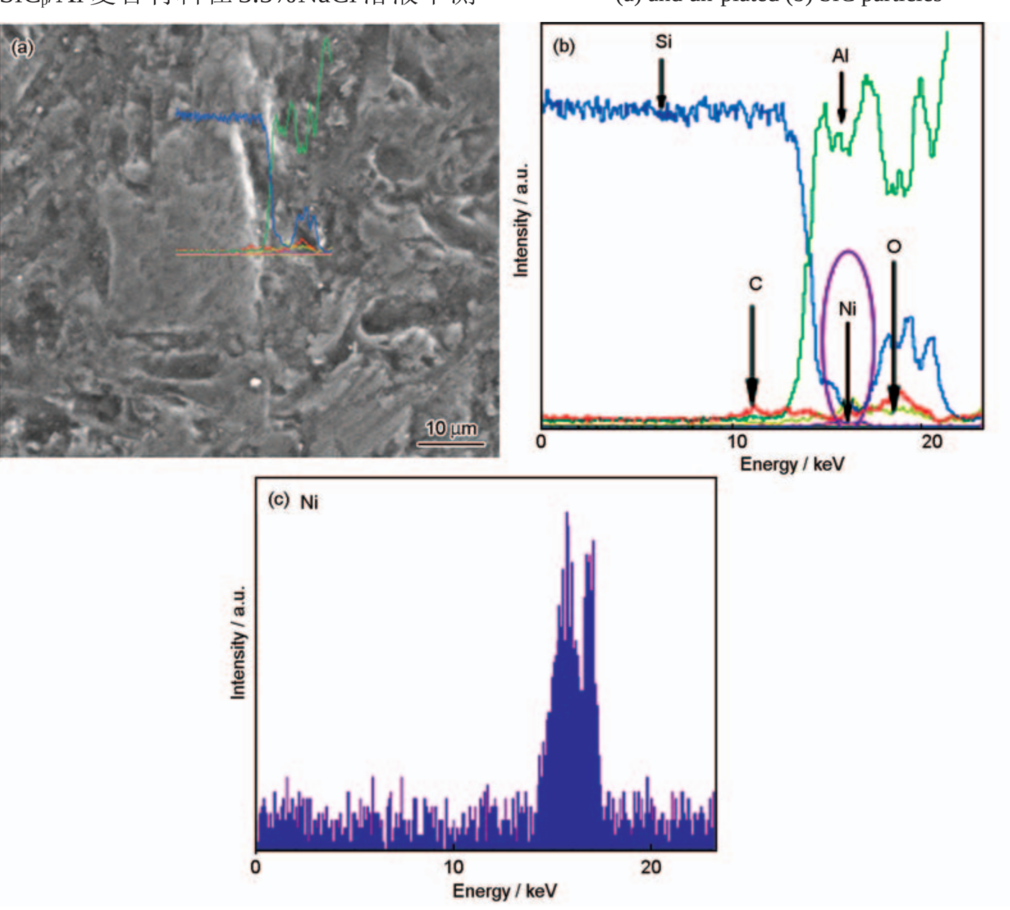


图2 SiC_p-Ni/Al复合材料的EDS结果

Fig.2 SEM image (a), element line scannings (b) and only Ni line scanning (c) of SiC_p/Al composites made by nickel modified SiC_p

其总反应式如下：

$$Al + 3/4O_2 + 3/2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \tag{6}$$

SiC_p-Ni/Al复合材料腐蚀电位为−0.716 mV，腐蚀电流密度为1.07×10^{-7} A/cm²。相对而言，SiC_p/Al复合材料腐蚀电位为−0.7423 mV，腐蚀电流密度为7.26×10^{-6} A/cm²。SiC_p-Ni/Al比SiC_p/Al复合材料具有较高的自腐蚀电位，较小的自腐蚀电流密度。同时由极化电阻可知，SiC_p-Ni/Al表现出较低的点蚀敏感性。

SiC_p/Al复合材料在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的电位电流噪声时域谱见图5。由图可知，SiC_p/Al复合材料在3.5%NaCl溶液中浸泡前期电位缓慢负移，电流信号却是不断向减小方向移动，在浸泡6144 s时电位噪声信号出现较多的持续时间为5~40 s的暂态峰。在6144 s之后电位及电流噪声信号均趋于稳定。随着浸泡时间的延长，电流信号及电位信号振幅不断增大。由噪声信号时间曲线中的极短的电位阶跃峰可知，电位快速波动，然后在4~5τ(τ为采样间隔)时间内恢复，为典型的蚀点成核和破裂时的电化学噪声。但可以发现，复合材料噪声信号中出现此种阶跃峰频率相对铝合金较高。

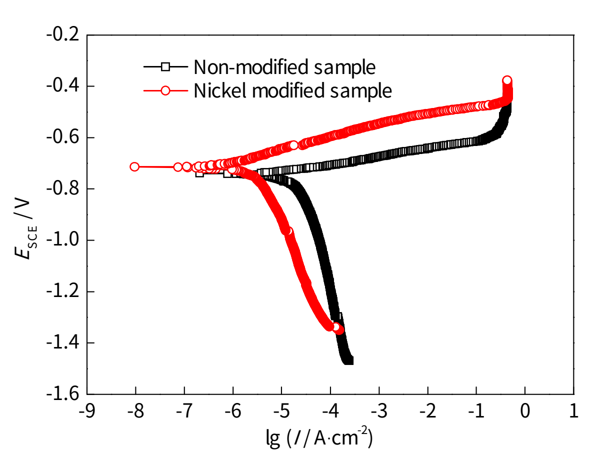


图4 SiC_p-Ni/Al与SiC_p/Al复合材料在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of SiC_p/Al composites with Ni plated and un-plated SiC particles in 3.5% NaCl solution

表1 SiC_p-Ni/Al与SiC_p/Al复合材料在3.5%NaCl溶液中的极化曲线的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of polarization curves of SiC_p/Al composites with Ni plated and un-plated SiC particles in 3.5%NaCl solution

Parameter	b_a mV·dec^{-1}	b_c mV·dec^{-1}	E_{corr} mV	I_{corr} A·cm^{-2}	R_p kΩ
Nickel modified	73.30	12.23	−716.78	-1.07×10^{-7}	42.50
Non-modified	67.04	30.19	−742.39	-7.26×10^{-6}	1.24

SiC_p-Ni/Al复合材料在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的电位电流噪声时域谱见图6。由图可知，SiC_p-Ni/Al在最开始浸泡阶段，电流噪声信号向负值漂移。而电位信号从−0.7 V向−0.72 V漂移，之后趋于稳定。随浸泡时间延长至6144 s，电位噪声信号出现较多的暂态峰，暂态峰持续时间较长，在10~40 s之间。在之后的浸泡时间里电流及电位噪声信号与未镀镍类似。

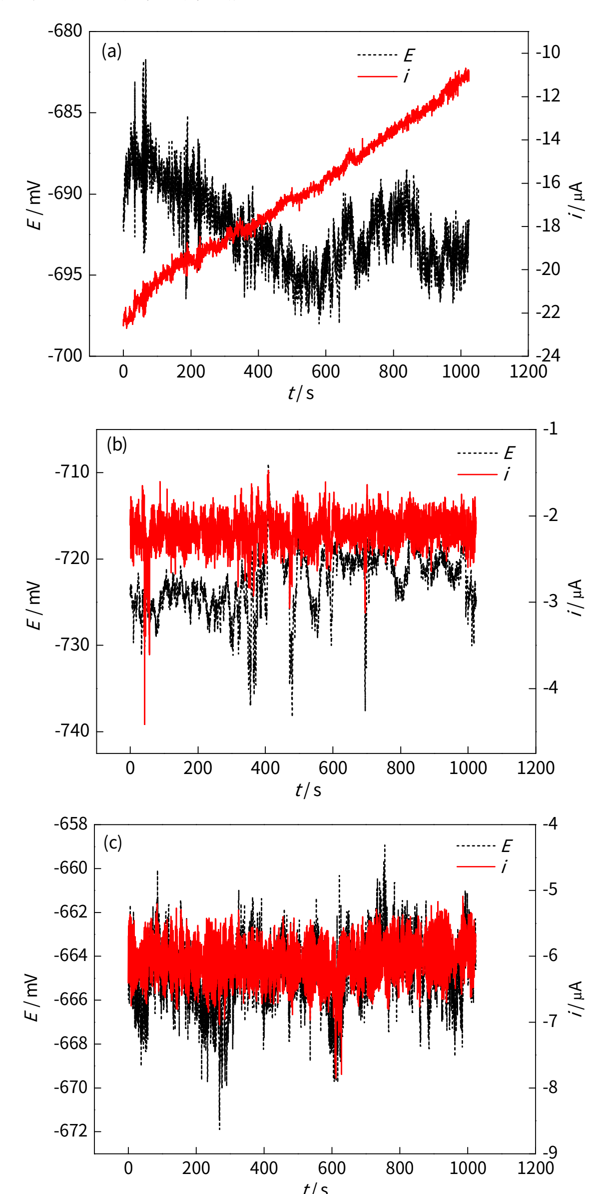
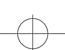


图5 SiC_p/Al在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的电位电流噪声时域谱

Fig.5 Potential and current noise time-domain spectra of SiC_p/Al composites made by non-modified SiC particles after immersion in 3.5%NaCl solution for 0 s (a), 6144 s (b) and 10240 s (c)



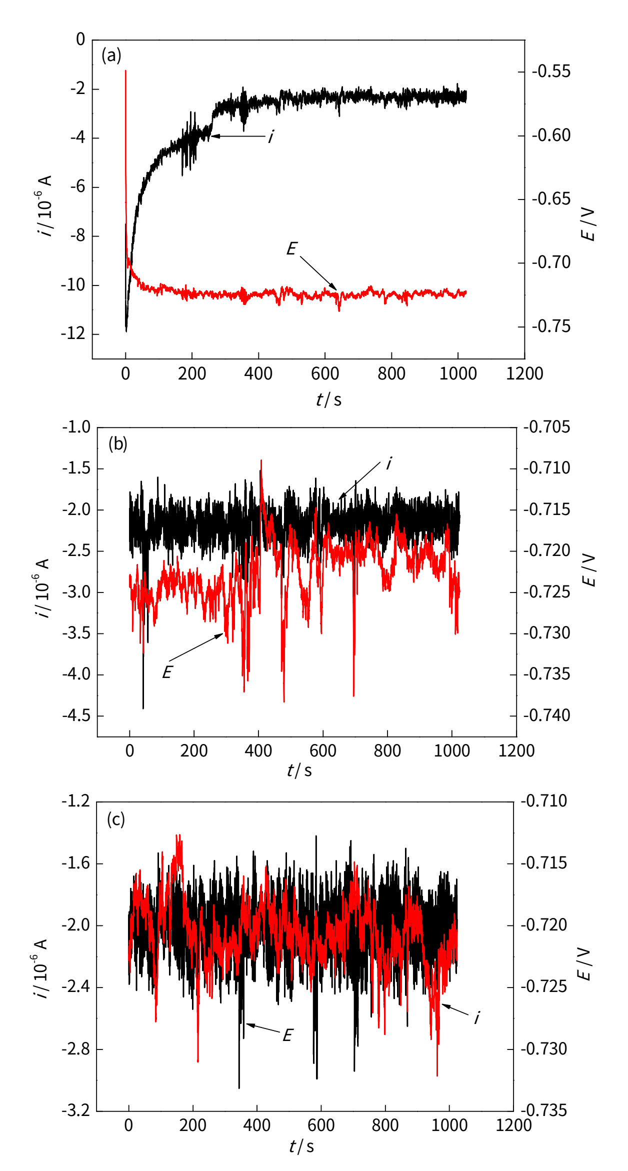


图6 SiC_p-Ni/Al在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的电位电流噪声时域谱

Fig.6 Potential and current noise time-domain spectra of SiC_p/Al composites made by nickel modified SiC particles after immersion in 3.5%NaCl solution for 0 s (a), 6144 s (b) and 10240 s (c)

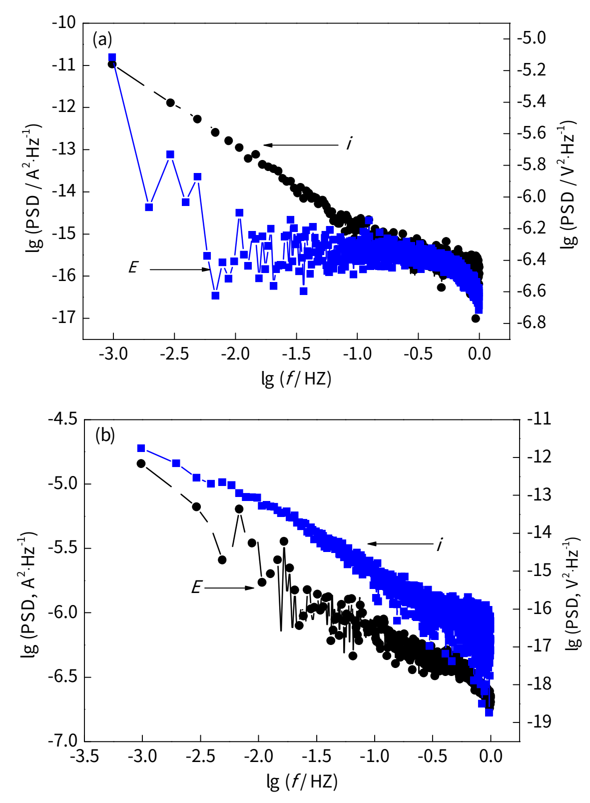


图7 SiC_p-Ni/Al及SiC_p/Al在3.5%NaCl中的电化学噪声信号的功率谱密度曲线

Fig.7 PSD curves of the eletrochemical noise signals of SiC_p/Al composites made by non-modified (a) and nickel modified (b) SiC_p in 3.5%NaCl solution

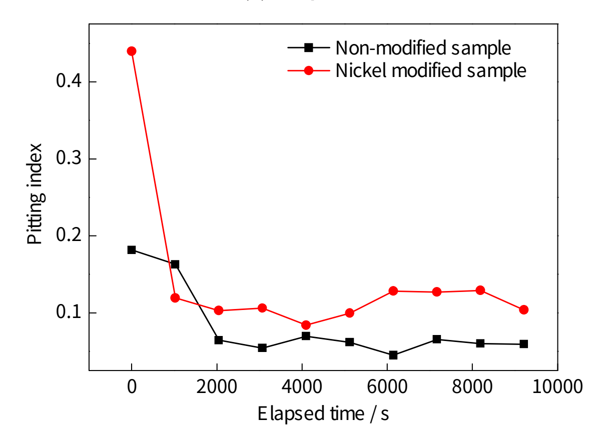


图8 点蚀指标随浸泡时间的变化曲线

Fig.8 Curves of pitting index *vs* immersion time

图7为SiC_p/Al在3.5%NaCl溶液中的电化学噪声信号的功率谱密度曲线。可知，其PSD曲线具有较高的白噪声水平，此时PSD高频斜率给出的结果往往不具有说明性质。因此通过计算其标准偏差，噪声电阻及点蚀指数对腐蚀类型进行评价。

图8为噪声点蚀指标随浸泡时间的变化曲线。从快速Fourier变换后的结果可知，SiC_p-Ni/Al在整个浸泡过程中点蚀指数均大于0.1。由点蚀指标的定义可知，在点蚀指标处于0.1~1.0之间时，预示着局部腐蚀的发生；而在点蚀指标接近0时或者很小时，意味着电极表面出现均匀腐蚀或者保持钝化状态。因此由以上数据可知，SiC_p-Ni/Al在浸泡10240 s过程中一直处于局部腐蚀状态；而SiC_p/Al在浸泡的前2000 s里表现的为局部腐蚀，在浸泡2000 s后点蚀指数变小，表现为均匀腐蚀状态。

图9为噪声电阻随浸泡时间的变化曲线。由图可知，SiC_p-Ni/Al在NaCl溶液中的噪声电阻在整个浸泡过程均大于SiC_p/Al的。噪声电阻R_n表征的为电极腐蚀的难易。SiC_p-Ni/Al噪声电阻分布于10 kΩ附近，SiC_p/Al噪声电阻大致分布于5 kΩ。因此从噪声电阻规律可以看出，SiC_p-Ni/Al在NaCl溶液中较

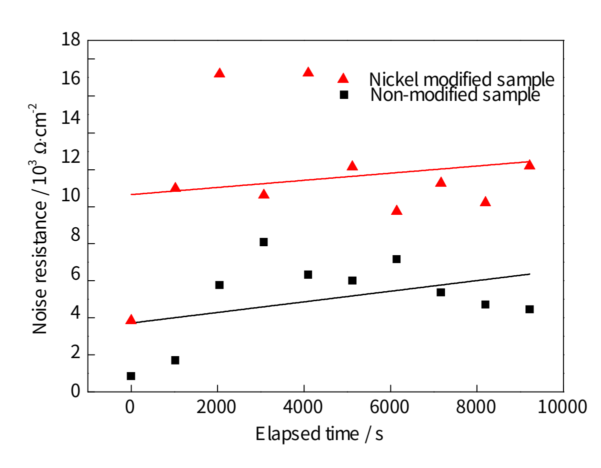


图9 噪声电阻随浸泡时间的变化曲线

Fig.9 Curves of noise resistance *vs* immersion time

SiC_p/Al表现更强的耐蚀性能。

综上所述，高体积分数的SiC_p/Al复合材料其界面在整个复合材料中所占体积分数较大。SiC_p/Al复合材料在含Cl^-溶液中浸泡的过程中，蚀孔优先发生的位置为SiC-Al的界面位置。第一，由于Al与SiC界面的润湿性较差，在制备SiC_p-Ni/Al过程中容易在颗粒尖角处形成孔洞、缝隙等缺陷。第二，SiC与Al直接反应，容易发生式(1)中的反应，形成Al_4C_3有害界面相。在体积分数较高的复合材料中，在浸泡初期，界面处的缺陷及有害相率先与溶液发生反应，形成点蚀孔，而且反应速度较快，类似点蚀特征。由于SiC在溶液中并不发生反应，此时的腐蚀为Al基体的溶解反应。随浸泡时间延长2000 s之后，点蚀指标趋近于0，界面处的反应发生造成大量的形核点，均匀分布在整个电极界面处的形核蚀孔扩展长大，表现为电极表面的均匀腐蚀。

镀镍后SiC_p表面形成一层Ni单质层，在复合材料制备过程中Ni与Al反应，Ni在复合材料中主要以Al_3Ni，$AlNi_3$，Al_3Ni_2和Al_4Ni_5等金属间化合物形式存在[15]。虽然这些金属间化合物与Al基体间存在电位差易形成微电池，但是相对于Al_4C_3剧烈的水解反应，其造成的腐蚀程度明显较弱。即使在镀镍之后SiC_p/Al复合材料腐蚀发生的位置仍然是SiC-Al及其界面处，在界面处的Al发生腐蚀后镀镍层的Ni易与Al共同作用在界面处形成NiO_2，$Ni(OH)_2$，Al_2O_3和$Al(OH)_3$等保护层，在蚀孔发生后，有益于抑制新的蚀孔的形核。因此在整个浸泡过程表现为局部腐蚀。

4 结论

(1) SiC颗粒镀镍层对SiC_p/Al复合材料界面形貌及结构有很大影响，镀镍层改善了SiC颗粒与Al基体间的润湿性，抑制了有害界面反应物Al_4C_3的生成。

(2) 镀镍和未镀镍SiC颗粒制备的SiC_p/Al复合材料在3.5%NaCl溶液中浸泡电化学噪声表明，未镀镍的SiC_p/Al复合材料在浸泡2000 s前表现的为局部腐蚀行为，之后转变为均匀腐蚀；而镀镍后的SiC_p/Al复合材料在整个浸泡过程中点蚀指标基本不变，表现为局部腐蚀。

(3) 相比未镀镍的SiC_p/Al复合材料，镀镍后的SiC_p/Al复合材料在3.5%NaCl溶液中表现出更好的耐蚀性能。

参考文献

[1] Wang W M, Pan F S, Zeng S M, et al. Current status of development and application in SiC_p/Al composites [J]. Ordnance Mater. Sci. Eng., 2004, 27(3): 61

(王文明, 潘复生, 曾苏明等. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料开发与应用的研究现状 [J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(3): 61)

[2] Xue W B, Wu X L, Shi X L, et al. Microstructure and corrosion resistance of microarc oxidation film on SiC_p/ 2024 aluminum matrix composite [J]. Acta Materiae Compos. Sin., 2006, 23(6): 98

(薛文斌, 吴晓玲, 施修龄等. SiC_p/Al铝基复合材料表面微弧氧化膜组织机构及其耐蚀性 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 98)

[3] Kang M, Cheng X Q, Zhang J K, et al. Tensile, compressive and flexible properties of high volume fraction SiC_p/Al composites [J]. Acta Materiae Compos. Sin., 2008, 25(3): 127

(康蒙, 程小全, 张纪奎等. 高体积分数SiCp/Al复合材料的拉伸、压缩与弯曲特性 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 127)

[4] Zhu M J, Li S, Zhao X, et al. Laser-weldable SiC_p-SiC_p/Al hybrid composites with bilayer structrue for electronic packaging [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2014, 24(4): 1032

[5] Hao Y K, Tang B B. Study on the corrosion resistance of SiC_p/Al composites [J]. J. Solid Rocket Technol., 1993, (4): 74

(郝元恺, 唐斌斌. 碳化硅/铝基复合材料的耐环境腐蚀性能研究 [J]. 固体火箭技术, 1993, (4): 74)

[6] Zhang G D. Interface of metal matrix composites [J]. Chin. J. Mater. Res., 1997, 11(6): 649

(张国定. 金属基复合材料界面问题 [J]. 材料研究学报, 1997, 11(6): 649)

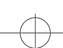
[7] Vidal-Sc'tif M H, Lancin M, Marhic C, et al. On the role of brittle interfacial phases on the mechanical properties of carbon fibre reinforced Al- based matrix composites [J]. Mater. Sci. Eng., 1999, A272: 321

[8] Wang C Y, Wu G H, Zhang Q, et al. Corrosion and protection of aluminum matrix composites [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2008, 28(1): 59

(王春雨, 武高辉, 张强等. 铝基复合材料的腐蚀与防护现状 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(1): 59)

[9] Zhang B W, Xie H W. Investigation of the amorphous formation ability of Ni-Si-Cu-P alloy deposits prepared by chemical reduction [J]. Rare Met. Mater. Eng., 1998, 27(2): 79

(张邦维, 谢浩文. 化学镀制备Ni-Si-Cu-P合金非晶形成能力 [J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(2): 79)



[10] Liu X K, Xiang Y H, Hu W B, et al. Adhesion mechanism of direct electroless nickel coating magnesium alloys [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(4): 233
(刘新宽, 向阳辉, 胡文彬等. 镁合金化学镀镍层的结合机理 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 233)

[11] Osorio W R, Peixoto L C, Cante M V, et al. Microstructure features affecting mechanical properties and corrosion behavior of a hypoeutectic Al-Ni alloy [J]. Mater. Des., 2010, 31: 4485

[12] Karakulak E, Yamanoglu R, Erten U, et al. Investigation of corrosion and mechanical properties of Al-Cu-SiC-*x*Ni composite alloys [J]. Mater. Des., 2014, 59: 33

[13] Yu Y W. The influence of the surface modification of SiC_p on the interface and thermal conductivity of SiC_p/Al composites [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2014
(俞应炜. SiC_p表面改性及其Al基复合材料界面和宏观热导率研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2014)

[14] Wang H B, Han J C, Zhang X H, et al. Reaction mechanism of continually heating Ni and Al particles [J]. Acta Metall. Sin., 1998, 34 (9): 992
(王华彬, 韩杰才, 张幸红等. Ni-Al粉连续加热过程中的反应机理 [J]. 金属学报, 1998, 34(9): 992)

[15] Chrifi-Alaoui F Z, Nassik M, Mahdouk K, et al. Enthalpies of formation of the Al-Ni intermetallic compounds [J]. J. Alloys Compd., 2004, 364: 121

